

WEST**End of Result Set**

L4: Entry 11 of 11

File: DWPI

Jan 27, 1984

DERWENT-ACC-NO: 1984-059231

DERWENT-WEEK: 198410

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Laser optical recording medium - comprising organic thin film, contg. phthalocyanine cpd. and shifting agent e.g. quinoline deriv., on base plate

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
SUMITOMO CHEM CO LTD	SUMO

PRIORITY-DATA: 1982JP-0127344 (July 20, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 59016785 A	January 27, 1984		007	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 59016785A	July 20, 1982	1982JP-0127344	

INT-CL (IPC): B41M 5/26; G11B 7/24; G11C 13/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59016785A

BASIC-ABSTRACT:

Medium comprises a recording layer made of (A) organic thin film on a base plae. Film (A) comprises (a) phthalocyanine cpd. which contains a gp. (IV) metal and at least 1 shifting agent (b), i.e., quinoline deriv. indol deriv. benzotriazole deriv. bipyridine deriv. and/or phenanthroline deriv. Recording layer of the optical recording medium is prepd. by making (A) contact with at least 1 of (b) dissolved in solvent.

The gp. (IV) metal is Ti, Sn, and/or Pb. The base plate contains a metal reflection layer on the surface.

Pref. (a) are monochloro-titanium phthalocyanine(Pc), monochlorotin Pc chloride, monochlorolead Pc monochloride, etc. Pref. (b) are 8-hydroxy-quinoline, 2-methylindol, 5-methylindol, 2,2'-bipyridine, p-, m- or o-phenanthroline, etc.

Recording medium has high sensitivity to light of near IR region is harmless and has durability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: LASER OPTICAL RECORD MEDIUM COMPRISE ORGANIC THIN FILM CONTAIN PHTHALOCYANINE COMPOUND SHIFT AGENT QUINOLINE DERIVATIVE BASE PLATE

DERWENT-CLASS: A89 G06 P75

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—16785

⑮ Int. Cl.³
B 41 M 5/26
G 11 B 7/24
G 11 C 13/04

識別記号

府内整理番号
6906—2H
A 7247—5D
7341—5B

⑯ 公開 昭和59年(1984)1月27日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑩ 記録媒体及びその製造法

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号住友化学工業株式会社内

⑪ 特 願 昭57—127344

⑫ 発 明 者 安井誠明

⑬ 出 願 昭57(1982)7月20日

高槻市塚原2丁目40番地住友化
学工業株式会社内

⑭ 発 明 者 半井豊明

⑮ 出 願 人 住友化学工業株式会社

高槻市塚原2丁目40番地住友化
学工業株式会社内

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑯ 発 明 者 大泉勇夫

⑰ 代 理 人 弁理士 諸石光熙 外1名

明細書

1. 発明の名称

記録媒体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1) 基板上に記録層を設け、情報をレーザー光
線により記録し、かつ読み取る記録媒体において、該記録層を第IV族金属を含有するフタロ
シアニン化合物並びにキノリン誘導体、イン
ドール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、
ビピリジン誘導体およびフェナントロリン誘
導体より成る群から選ばれた1種又は2種以
上のシフト化剤とから成る有機薄膜で構成し
たことを特徴とする光学記録媒体。

2) 光学記録媒体の記録層を調製するに当り、
基板上に設けた第IV族金属を含有するフタロ
シアニン化合物を有する有機薄膜を溶媒中に
溶かしたキノリン誘導体、インドール誘導体、
ベンゾトリアゾール誘導体、ビピリジン誘導
体およびフェナントロリン誘導体より成る群

から選ばれた1種又は2種以上のシフト化剤
と接触させることを特徴とする光学記録媒体
の製造方法。

3) 第IV族金属がTi、Snおよび／またはPb
であることを特徴とする特許請求の範囲第1
項の光学記録媒体。

4) 第IV族金属がTi、Snおよび／またはPb
であることを特徴とする特許請求の範囲第2
項の光学記録媒体の製造方法。

5) 基板がその表面に金属反射層を有すること
を特徴とする特許請求の範囲第1項の光学記
録媒体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光学記録媒体、更に詳細には本発明
は近赤外域に吸収を持つ半導体レーザー用記録
媒体に関するものである。

近年半導体レーザーの発展は目ざましく、小型
で安定したレーザー発振器が安価に入手出来る
ようになって来ており、各種記録装置の光源と
して用いられ始めている。

しかし、このような装置に実用化する場合、半導体レーザーの波長は比較的長波長のものに限定されている。短波長光の発振が可能な半導体レーザーは室温発振での寿命、出力等を考慮すれば問題がある為である。

従つて、半導体レーザーを光源とする記録装置では、近赤外域に吸収を持つ記録媒体が必要であり比較的短波長側に吸収を持つ記録媒体、例えば600nm以下に吸収を持つもの、では不適当である。

従来、この種の記録媒体としてはTe、Rh、Bi等の金属又は半金属が知られていた。これらの薄膜にレーザー光を照射し、照射部分に凹部を形成し記録するものである。このうちTeは感度の点で比較的優れているが毒性に欠点があると昔われている。Rh、Bi等は感度が低く、記録するには高いパワーのレーザー光を必要とする為半導体レーザーが短寿命化する欠点がある。感度が高く低いパワーのレーザー光で記録可能であり且つ毒性が問題とならない記録媒体とし

(8)

るフタロシアニン化合物並びにキノリン誘導体、インドール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ビピリジン誘導体およびフェナントロリン誘導体より成る群から選ばれた1種又は2種以上のシフト化剤とから成る有機薄膜で構成したことを特徴とする光学記録媒体に関するものであり、更にその製法、即ち光学記録媒体の記録層を調製するに当たり、基板上に設けた第IV族金属を含有するフタロシアニン化合物を有する有機薄膜を溶媒中に溶かしたキノリン誘導体、インドール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ビピリジン誘導体およびフェナントロリン誘導体より成る群から選ばれた1種又は2種以上のシフト化剤と接触させることを特徴とする光学記録媒体の製造方法に関する。

以下、本発明について詳述する。

本発明の第IV族金属とはTi、Snおよび/またはPbでありこれを含有するフタロシアニン化合物とはチタニウム・フタロシアニン(Ti-Po)モノクロルチタニウム・フタロシアニン

(5)

では、フルオレセイン、ブリリアントグリーン又は、特開昭55-161690に示されるディスパーズ・レッド11等の色素薄膜が知られている。しかし、これらは書き込み可能な波長域が可視光域に限定されている点等の欠点がある。

半導体レーザー技術が進歩するにつれ、上記の欠点を克服する近赤外域の光に対し高感度であり毒性が無く且つ耐久性のある記録媒体の出現が待ち望まれていた。

本発明はかかる現状に鑑みてなされたもので、その目的は近赤外域の光に対し高感度であり、毒性がなく、且つ耐久性のある新規な記録媒体とその製法とを提供することにある。

そこで本発明者らは鋭意努力した結果、このような記録媒体の開発に成功し、本発明に至つたのである。

即ち、本発明は基板上に記録層を設け、情報をレーザー光線により記録し、かつ読み取る記録媒体において、該記録層を第IV族金属を含有す

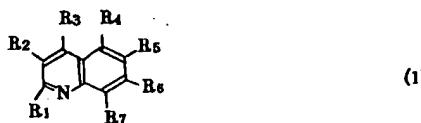
(4)

(Ti-Ce-Po)、ベンゼン環の一つをクロル化したモノクロルチタニウム・フタロシアニン・モノクロライド(Ti-Oe-Po-Ce)、スズフタロシアニン(Sn-Po)、モノクロルスズ・フタロシアニン(Sn-Ce-Po)、ベンゼン環の一つをクロル化したモノクロルスズ・フタロシアニン・モノクロライド(Sn-Ce-PC-Ce)、ナマリ・フタロシアニン(Pb-Po)、モノクロルナマリ・フタロシアニン(Pb-Ce-Po)、ベンゼン環の一つをクロル化したモノクロルナマリ・フタロシアニン・モノクロライド(Pb-Ce-Po-Ce)等のことである。

本発明において使用されるシフト化剤とは特定の含窒素環状化合物であり、更に詳しくは特定のキノリン誘導体、インドール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ビピリジン誘導体およびフェナントロリン誘導体より選ばれ、1種または2種以上が組合せて使用される。

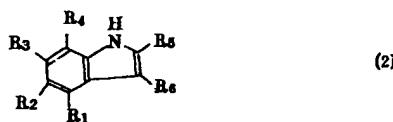
キノリン誘導体とは一般式(I)式で表わされる化合物である。

(6)

炭素原子

(ここに、R₁～R₇は水素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、カルボキシル基又は OCOCH_m で表わされ且つ m が1～10、 n が8～20の整数のエステル基であるものとする。)

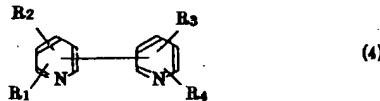
インドール誘導体とは一般式(2)式で表わされる化合物である。



(ここに、R₁～R₆は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のア

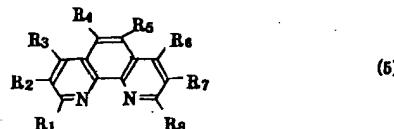
(7)

ビピリジン誘導体とは一般式(4)式で表わされる化合物である。



(ここに、R₁～R₄は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、カルボキシル基又は OCOCH_m で表わされ且つ m が1～10、 n が8～20の整数のエステル基であるものとする。)

フェナントロリン誘導体とは一般式(5)式で表わされる化合物である。



(9)

ルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、アルデヒド基、カルボキシル基又は OCOCH_m で表わされ且つ m が1～10、 n が8～20の整数のエステル基であるものとする。)

ベンゾトリアゾール誘導体とは一般式(3)式で表わされる化合物である。



(ここに、R₁～R₄は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、アルデヒド基、カルボキシル基又は OCOCH_m で表わされ且つ m が1～10、 n が8～20の整数のエステル基である。)

(8)

(ここに、R₁～R₈は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、アルデヒド基、カルボキシル基又は OCOCH_m で表わされ且つ m が1～10、 n が8～20の整数のエステル基であるものとする。)

～10、 m が8～20の整数のエステル基であるものとする。)

また、シフト化剤とはTiPc薄膜と接触することにより、その吸収波長を長波長側へシフトする化合物のことである。シフト化剤の主な化合物として、その具体例としては、キノリン、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン、6-クロロキノリン、6-メトキシ-8-ニトロキノリン、7-ブロモ-6-ヒドロキシキノリン、インドール、β-インドールアセトン、β-インドールアセトニトリル、β-インドールアルデヒド、2-メチルインドール、5-クロルインドール、5-メトキシインドール、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、ビピリジン、

4,4-ビビリジン、2,2-ビビリジン、4-メチル-2,2-ビビリジン、p-フェナントロリン、m-フェナントロリン、o-フェナントロリン、パソキュプロイン等がその例として挙げられる。

本発明の基板はポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエスチルフィルム、テフロン等のプラスチック類、ガラス又は金属等より成るが、前二者の場合、予め表面に金属反射層を設けることができる。この金属反射層とは Al、Ti、Te、Bi、Rh 又は Ag 製の薄膜のことであるが、毒性のない点、使い安さ等を考慮すれば Al 製薄膜が好ましい。

本発明において基板上に第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物から成る有機薄膜を設ける方法としては真空蒸着法やスピンドルコート法が採用される。前者の場合 $10^{-6} \sim 10^{-6}$ トル (torr) の高真空中でフタロシアニン化合物を $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ に加熱することにより得られ、後者の場合、フタロシアニン化合物をビリジン、

(11)

実施例 1

チタニウム・フタロシアニン (Ti-Pc) を 2×10^{-5} トルの真空中で約 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ に加熱しバイレックス (登録商標、以下略) 基板上に真空蒸着した。水晶振動式膜厚計による真空蒸着膜厚測定結果から膜厚は 1850 \AA であり、UV-VIS スペクトロメーター (島津 UV-210A) を用いて吸収曲線を求めるに、最大吸収波長は 720 nm である事が判明した。トリクロルエチレン溶液に上記のチタニウム・フタロシアニン薄膜をディッピングし十分乾燥した後吸収曲線を観察すると、最大吸収波長は 720 nm と変化していなかった。

次に 8-ヒドロキシキノリン 1 wt% を均一に溶解させたトリクロルエチレン溶液に上記のチタニウム・フタロシアニン薄膜を短時間ディッピングし、風乾後 250°C 、1H 热風乾燥した。UV-VIS 吸収スペクトルを観察すると最大吸収波長は第 1 図の如く 825

(18)

ジメチルホルムアミド等の溶媒に溶したもの用いることによりスピンドルコーターの回転数を $8,000 \sim 7,000 \text{ rpm}$ にして得られる。両者には一長一短があり簡便さの点からは後者が優れているが得られた被膜の吸光度の点からは前者の方が優れ、容易により大きい吸光度を持つものが得られる。

本発明の光学記録媒体の記録層を調製するに当り、基板上に設けた第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物を有する有機薄膜を前記シフト化剤と接触させる方法としては次の方法がある。その一つの方法はシフト化剤をその可溶性溶媒に均一に溶解させ、その溶液に基板上に設けた前記有機薄膜を浸漬 (ディッピング) する方法である。他の方法にはこの溶液を有機薄膜上に均一にスプレーする方法がある。尚、シフト化剤のこの溶液中の濃度は $0.8 \sim 8.0 \text{ wt\%}$ が好ましくは $1.0 \sim 1.0 \text{ wt\%}$ である。

以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(12)

nm であった。

上記記録媒体に中心波長 880 nm の半導体レーザー光 (日立製作所製 HLP-1400) を約 $1 \mu\text{m}$ のスポット径に絞り照射したところ、露光部の薄膜が昇華スピット (穴) が形成されていることを SEM 観察により確認した。半導体レーザー光に対する記録感度は 7.5 mJ/cm^2 であった。チタニウム・フタロシアニンの TG 曲線 (理学電機製 CN-8085) を観察すると第 3 図の如く、約 400°C から昇華によると思われる減量が生じていた。

実施例 2

実施例 1 と同様の方法でバイレックス基板上にナマリ・フタロシアニン (Pb-Pc) 真空蒸着膜を 1800 \AA 形成した。

UV-VIS 吸収スペクトルを観察すると最大吸収波長は 725 nm であった。ヘブタン溶液を上記のナマリ・フタロシアニン薄膜に均一に吹き付けた後、UV-VIS スペクトルを観察すると、吹き付け前と吸収波長の位

(14)

置は変らず、820～880 nm に吸収ピークは見られなかつた。

次に 2,2-ビビリシン 1 wt% を均一に溶解させたヘプタン溶液を上記のナマリ・フタロシアニン薄膜に均一に吹き付け、風乾後 100 ℃、0.5 H 熱風乾燥した。UV-VIS スペクトルを観察すると 880 nm に吸収ピークが見られた。上記記録媒体に中心波長 880 nm の半導体レーザーを照射した所照射部の薄膜が昇華しピットが形成されていることが光学顕微鏡の観察により確認された。この半導体レーザー光に対する記録感度は 90 mJ/cm² であった。ナマリ・フタロシアニンの TG 曲線（理学電機製 CN-8085）を測定すると、第 8 図の如く、約 850 ℃ 付近から昇華によるものと思われる減量が生じていた。

実施例 8

実施例 1 と同様の方法でポリメタクリレート基板上にチタニウム・フタロシアニン

(15)

板上にチタニウム・フタロシアニン (TiPc) ^{膜厚で} 真空蒸着膜を 1800 Å 形成した。アセトン溶液中に短時間ディッピングした後 UV-VIS 吸収スペクトルを観察すると、ディッピング前後で吸収ピークの位置は変らず、しかも、820～880 nm に吸収ピークは見られなかつた。次にベンゾトリアゾール 2 wt% を均一に溶解させたアセトン溶液を上記チタニウム・フタロシアニン溶液に均一に吹き付け、風乾後 100 ℃、0.5 H 热風乾燥し、UV-VIS スペクトルを観察すると、最大吸収波長は 880 nm であった。

上記記録媒体に中心波長 880 nm の半導体レーザーを照射した所、露光部の薄膜が昇華しピットが形成されていることを SEM で観察した。この半導体レーザー光に対する記録感度は 85 mJ/cm² であった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図はそれぞれ本発明の実施例

1. 実施例 8 に於けるフタロシアニン蒸着膜の

(17)

(TiPc) ^{膜厚で} 真空蒸着膜を 1200 Å 形成した。

UV-VIS 吸収スペクトルを観察すると 720 nm に最大吸収波長が見られた。トリクロルエチレン溶液を均一に吹き付けた後、UV-VIS スペクトルを観察すると、吸収ピークの位置は変らずしかも 820～880 nm に吸収ピークは見られなかつた。次にインドール 1.5 wt% を均一に溶解させたトリクロルエチレン溶液を上記のチタニウム・フタロシアニン薄膜に均一に吹き付け、風乾後 100 ℃、0.5 H 热風乾燥し UV-VIS スペクトルを観察すると最大吸収波長は 第 2 図の如く 825 nm であった。上記記録媒体に中心波長 880 nm の半導体レーザーを照射した所、照射部の薄膜が昇華しピットが形成されていることを光学顕微鏡で観察した。この半導体レーザー光に対する記録感度は 60 mJ/cm² であった。

実施例 4

実施例 1 と同様の方法で、バイレックス基

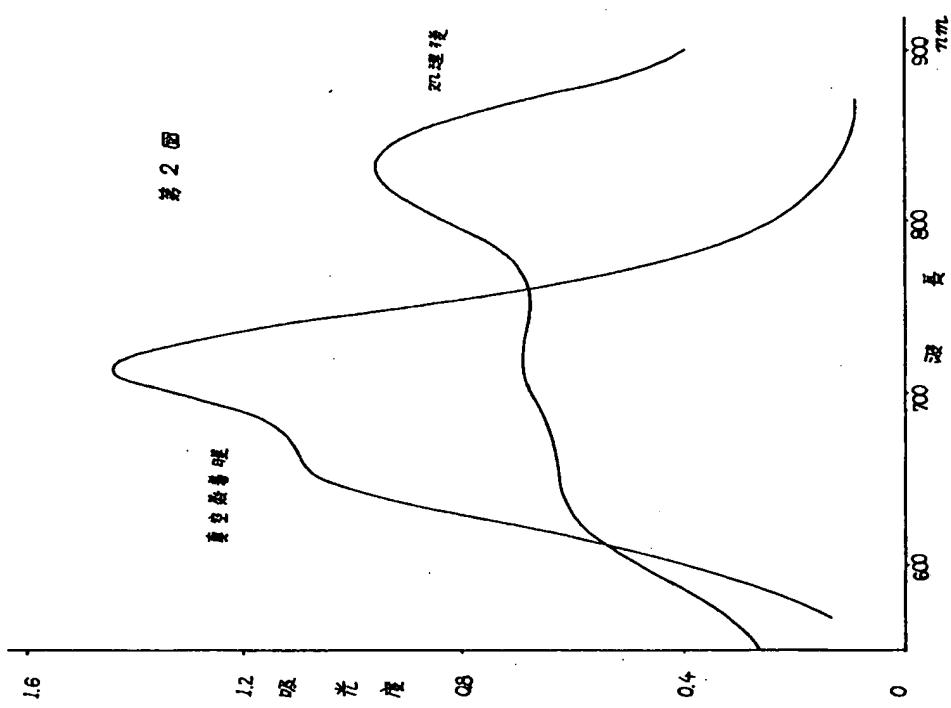
(16)

吸光度 (0～2 Abs.) と波長との関係を示すものである。

第 8 図はチタニウム・フタロシアニン及びナマリ・フタロシアニンの TG 曲線を示したものである。理学電機製 CN-8085 を用い、サンプル量 1.5 mg、リファレンス Al₂O₃、昇温スピード 10 ℃/min の条件下で測定したものである。

(18 完)

第2図



第1図

